

ELECTROLYTIC CAPACITOR

Publication number: JP2003022938 (A)

Publication date: 2003-01-24

Inventor(s): SHIONO KAZUJI; IKEDA SOKA; MOROKUMA MUNEHIRO;
SAITO KATSUDAI

Applicant(s): SANYO CHEMICAL IND LTD; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

Classification:

- **international:** *H01G9/028; H01G9/035; H01G9/022;* (IPC1-7): H01G9/028;
H01G9/035

- **European:**

Application number: JP20020086271 20020326

Priority number(s): JP20020086271 20020326; JP20010116018 20010413

Also published as:

JP4070004 (B2)

Abstract of JP 2003022938 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel electrolytic capacitor which is excellent in impedance characteristic, leakage current characteristic and reliability, and has a high breakdown voltage.

SOLUTION: The electrolytic capacitor uses an electrolyte containing a conductive polymer (A) and an organic acid onium salt (B). The electrolytic capacitor is preferably of a solid type and more preferably uses organic acid onium salt which follows. That is, the organic acid onium salt contains onium and organic acid anions; the onium cation is one or more selected from the cation group of consisting of quaternary ammonium, tertiary sulfonium, quaternary phosphonium and tertiary oxonium; and the organic acid anion one or more selected from the group of anions obtained by removing protons from organic acids of carboxylic acid, phenols, mono- or di-phosphoric acid ester and boron complex.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-22938

(P2003-22938A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 G 9/028
9/035

識別記号

F I
H 01 G 9/02

テマコード*(参考)
3 3 1 G
3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L. (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-86271(P2002-86271)
(22) 出願日 平成14年3月26日 (2002.3.26)
(31) 優先権主張番号 特願2001-116018(P2001-116018)
(32) 優先日 平成13年4月13日 (2001.4.13)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 塩野 和司
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(74) 代理人 100091683
弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の新規な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 導電性高分子 (A) 及び有機酸オニウム塩 (B) からなる電解質を用いることを特徴とする電解コンデンサであり、好ましくは該電解コンデンサが固体のものであり、さらに好ましくは、以下の有機酸オニウム塩である。

有機酸オニウム塩；オニウムカチオンと有機酸アニオンとからなり、オニウムカチオンが4級アンモニウム、3級スルホニウム、4級ホスホニウム、3級オキソニウムからなるカチオンの群から選ばれる1種以上であり、有機酸アニオンがカルボン酸、スルボン酸、フェノール類、モノ若しくはジアルキル磷酸エステル、ホウ素錯体からなる有機酸からプロトンを除いたアニオンの群から選ばれる1種以上である有機酸オニウム塩。

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性高分子（A）及び有機酸オニウム塩（B）からなる電解質を用いることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項2】 固体電解コンデンサであることを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】 前記（B）が下記の有機酸オニウム塩からなる電解質を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の電解コンデンサ。有機酸オニウム塩；オニウムカチオンと有機酸アニオンとからなり、オニウムカチオンが4級アンモニウム、3級スルホニウム、4級ホスホニウム、3級オキソニウムからなるカチオンの群から選ばれる1種または2種以上であり、有機酸アニオンがカルボン酸、スルホン酸、フェノール類、モノ若しくはジアルキル磷酸エステル、ホウ素錯体からなる有機酸からプロトンを除いたアニオンの群から選ばれる1種または2種以上である有機酸オニウム塩。

【請求項4】 前記（A）が共役二重結合ポリマー（A-1）又は該ポリマーにドーパントをドープして得られる化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項5】 前記（A-1）がポリピロール、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリンからなる群から選ばれる1種または2種以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項6】 前記（B）のオニウムカチオンが4級アンモニウムカチオンである請求項1～5のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項7】 前記4級アンモニウムカチオンがトリメチルエチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、1，2，3，4-テトラメチルイミダゾリニウム、1，2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムから選ばれる1種または2種以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項8】 前記（B）の有機酸アニオンがカルボン酸及び／又は芳香族スルホン酸からプロトンを除いたアニオンである請求項1～7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項9】 前記（B）の有機酸アニオンが多環式芳香族スルホン酸からプロトンを除いたアニオンである請求項1～8いずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項10】 前記（A）と前記（B）の重量比が（A）：（B）=1：0.1～5である請求項1～9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項11】 前記（B）においてオニウムカチオンと有機酸アニオンの当量比がオニウムカチオン：有機酸アニオン=1：0.2～3である請求項1～10のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

2

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用の組成物であって、前記（A）の構成モノマーおよび前記（B）からなる電解質形成用組成物。

【請求項13】 請求項1～11のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用有機酸オニウム塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解コンデンサに関し、さらに詳しくは導電性高分子（A）と有機酸オニウム塩（B）を用いる新規な電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器等のデジタル化に伴い、コンデンサについても小型大容量且つ高周波領域でのインピーダンスの低いものが求められている。従来、高周波領域用のコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、積層セラミックコンデンサがあるがこれらのコンデンサでは形状が大きくなり大容量化が難しい。一方、大容量のコンデンサとしては、アルミニウム乾式電解コンデンサ、又はアルミニウム若しくはタンタル固体電解コンデンサがある。これらの電解コンデンサは、弁作用金属からなる陽極と、その陽極表面に形成された陽極酸化皮膜（誘電体）と、真の陰極を兼ねた電解質が必要である。例えば、アルミニウム乾式電解コンデンサではエッティングを施した陽極、陰極アルミニウム箔をセパレータを介して巻き取り、駆動用電解液をセパレータに含浸して用いている。

【0003】しかし、アルミニウム乾式電解コンデンサ

30 には、電解質の液漏れ、蒸発等に伴う特性劣化という大きな問題がある。液状電解質は、イオン伝導性で比抵抗が大きいため、損失が大きく、インピーダンスの周波数特性が著しく劣るという問題もある。これらの課題を改善するため、電解質を固体化したのがアルミニウム又はタンタル固体電解コンデンサである。固体電解コンデンサの電解質としてはマンガン酸化物、7，7，8，8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）塩や、ポリピロール、ポリチオフェン、あるいはポリアニリン等の導電性高分子などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、マンガン酸化物を電解質として用いる固体電解コンデンサでは、温度特性及び容量、損失等の経時変化についての課題は改善されるが、マンガン酸化物の比抵抗が高くインピーダンスの周波数特性が十分であるとは言えない。さらにマンガン酸化物からなる電解質の形成にあたり、複数回の熱分解処理で誘電体酸化皮膜の損傷が起こる。また、TCNQ塩を電解質とする固体電解コンデンサではTCNQを塗布する際に比抵抗上昇が起こる、陽極箔との接着性が弱いといった問題がある。

【0005】一方、ピロール、チオフェン、あるいはアニリン等のモノマーから化学酸化重合により表面に導電性高分子を形成させる方法では、酸化剤による誘電体酸化皮膜の劣化の影響や、導電性高分子の化成性（誘電体酸化皮膜の欠陥部修復能力）がほとんどないために、定格電圧が3.5Vを超える電解コンデンサを構成することは困難であり、またこれらを構成した場合においても、エージング処理中や高温試験中に漏れ電流の増大や陽極一陰極間のショートが発生する場合があった。

【0006】本発明はこのような課題を解決し、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、導電性高分子（A）と有機酸オニウム塩（B）から構成される電解質を用いる電解コンデンサが、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサとなることができるを見い出した。すなわち本発明は導電性高分子（A）及び有機酸オニウム塩（B）からなる電解質を用いることを特徴とする電解コンデンサ；該電解質形成用組成物；及び電解コンデンサ用有機酸オニウム塩である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において好ましくは、導電性高分子（A）は共役二重結合ポリマー（A-1）又は該ポリマーにドーパント（A-2）をドープして得られる化合物である。（A-1）は共役二重結合ポリマーを形成するモノマー（a-1）の1種または2種以上の重合物である。（A）は（a-1）の重合後（A-2）をドープするか重合時にドープするかであるが、好ましくは（a-1）の重合時に（A-2）をドープするものであり、さらに好ましくは（a-1）の重合時に（A-2）を加えて重合を行うものである。重合時に加える（A-2）は酸化剤（a-2）であってもよく、この場合（a-2）は酸化剤として重合に関与すると同時にドーパントとしても作用する。

【0009】該（a-1）としては炭素数2～30又はそれ以上の下記の化合物（1）～（4）が挙げられる。

（1）脂肪族系三重結合化合物；アセチレン、1,6-ヘptaジエン等；

（2）芳香族共役化合物；ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等；

（3）含ヘテロ原子共役化合物；ピロール、チオフェン、フラン、エチレンジオキシチオフェン等の複素環式化合物；アニリン、スルホン化アニリン、ジフェニルスルフィド等の非複素環式化合物。

（4）前記（1）～（3）の、炭素数1～20のアルキル基（例えばメチル、エチル、ラウリル、ステアリル基

等）、アリール基（フェニル、ナフチル基等）等が置換された化合物。

これらのモノマー（a-1）は一種又は二種以上を用いてよい。これらのうち好ましいのは（3）の含ヘテロ原子共役化合物であり、さらに好ましいものは複素環式化合物及びアニリンであり、特に好ましいものはピロール、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン及びアニリンである。

【0010】酸化剤（a-2）としては下記の（1）～（7）の化合物が挙げられる。

（1）遷移金属塩；無機酸塩（硫酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄、過塩素酸鉄、リン酸鉄、臭化鉄、水酸化鉄、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅等）；有機酸塩〔シュウ酸塩（シュウ酸鉄、シュウ酸銅等）、炭素数1～30の脂肪族スルホン酸鉄（メタンスルホン酸鉄、プロパンスルホン酸鉄等）、炭素数7～30の芳香族スルホン酸鉄（ベンゼンスルホン酸鉄、p-トルエンスルホン酸鉄等）、炭素数1～30の脂肪族スルホン酸銅（メタンスルホン酸銅、プロパンスルホン酸銅等）、炭素数7～30の芳香族スルホン酸銅（安息香酸銅、フタル酸銅等）；複合塩

（二クロム酸ナトリウム、二クロム酸カリウム、二クロム酸アンモニウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガニ酸カリウム、リンモリブデン酸ナトリウム等）；

（2）プロトン酸及びその塩〔（1）の遷移金属塩を除く〕；塩酸、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、フッ化水素酸、リンフッ化水素酸等、及び前記プロトン酸のアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）塩、アンモニウム塩、炭素数3～10の有機アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン等）塩等。

（3）ジアゾニウム塩；硫酸水素ベンゼンジアゾニウム、硫酸水素オートルエンジアゾニウム等。

（4）ハロゲン及びハロゲン化物；臭素、ヨウ素、ヨウ化臭素、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム等。

（5）過酸及びその塩；過酸化水素、無機過酸（過塩素酸、過ヨウ素酸等）；有機過酸（過酢酸、過安息香酸等）；及び上記過酸のアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）塩、アンモニウム塩、炭素数3～10の有機アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン等）塩等。

（6）キノン類；ベンゾキノン、ナフトキノン等。

（7）その他酸化剤；三酸化イオウ、二酸化窒素、オゾン等。

これらのうち好ましいのは遷移金属塩、プロトン酸およびその塩であり、さらに好ましいものはスルホン酸遷移金属塩、塩化鉄、塩酸、硫酸であり、特に好ましいものは炭素数1～30の脂肪族スルホン酸鉄、炭素数7～30の芳香族スルホン酸鉄、塩化鉄、硫酸である。なお、（a-2）は一種又は二種以上を用いてよい。

【0011】（A）又は（A-1）を形成する方法とし

5

ては、(a-1) 及び好ましくは(a-2)を加えて反応させる下記の(I)～(III)の方法が挙げられる。

(I) 液相化学重合による方法

該重合の場合は、(a-1)を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬し酸化重合を行う。この場合に酸化剤(a-2)を加えるのが好ましい。この場合には溶剤を加えて粘度、濃度を調整してもよい。該重合で使用される重合溶媒としては公知のものでよく、例えば、水、モノアルコール(メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール等)、グリコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等)、モノエーテル(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジエーテル(エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジグライム、トリグライム、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキサン等)、ニトリル(アセトニトリル、ベンズニトリル等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン等)、アミド(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、カーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、エステル(酢酸エチル、マレイイン酸ジエチル等)、ラクトン(γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等)、硫黄含有溶剤(ジメチルスルホキシド、スルホラン等)、ハログン化炭化水素(クロロホルム、ジクロロメタン等)、炭化水素(ヘキサン、トルエン等)が挙げられ、好ましくは水、モノアルコール、モノエーテルである。これらの溶剤を二種以上用いてもよい。

【0012】上記混合溶液はモノマー(a-1)を好ましくは0.01～10mol/l、さらに好ましくは0.05～5mol/l含み、酸化剤(a-2)を好ましくは0.0001～10mol/l、さらに好ましくは0.001～5mol/l含む。すなわち、上記混合溶液はモノマー(a-1)を上記混合溶液に基づいて、好ましくは0.01mol/l以上、さらに好ましくは0.05mol/l以上含み、好ましくは10mol/l以下、さらに好ましくは5mol/l以下含む。また上記混合溶液は酸化剤(a-2)を上記混合溶液に基づいて、好ましくは0.0001mol/l以上、さらに好ましくは0.001mol/l以上含み、好ましくは10mol/l以下、さらに好ましくは5mol/l以下含む。粘度(温度25°C)は好ましくは0.1～10,000mPa·sであり、さらに好ましくは0.1

6

～500mPa·sである。すなわち、粘度(温度25°C)は好ましくは0.1mPa·s以上であり、好ましくは10,000mPa·s以下であり、さらに好ましくは500mPa·s以下である。重合条件は公知の重合条件でよく、好ましくは-100°C～200°Cの温度範囲で、1分～48時間重合を行う、特に好ましくは0°C～150°Cの範囲で、1～60分間行う。該重合は上記の組み合わせでコンデンサ素子上で行うのが好ましく、重合を複数回繰り返してもよい。

10 【0013】(II) 気相化学重合による方法

該重合の場合は、(I)で行った酸化重合を気相中で行うものであり、(a-1)を含有する気相中に好ましくは予め(a-2)を含む溶液に浸漬したコンデンサ素子を設置した後重合する。

【0014】(a-1)、(a-2)、溶剤等は(I)で挙げられたものと同じものを使用でき、好ましいものも(I)と同じである。上記酸化剤溶液は(a-2)を好ましくは0.0001～10mol/l、さらに好ましくは0.001～5mol/l含む。すなわち、上記酸化剤溶液は(a-2)を好ましくは0.0001mol/l以上、さらに好ましくは0.001mol/l以上含み、好ましくは10mol/l以下、さらに好ましくは5mol/l以下含む。重合条件は公知の重合条件でよく、好ましくは-60°C～200°Cの温度範囲で、1分～48時間重合を行う、さらに好ましくは-15°C～25°Cの範囲で1～60分間行う。該重合は上記の組み合わせでコンデンサ素子上で行うのが好ましく、重合を複数回繰り返してもよい。

【0015】(III) 電解重合による方法

30 該重合の場合は、(a-1)と好ましくは(a-2)を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬し通電して重合する。(I)及び(II)の重合は化学酸化重合であるが、(III)は電解重合である。

【0016】(a-1)、(a-2)、溶剤は上記の(I)及び(II)と同じものが使用でき、(a-1)の好ましいものは(I)と同じである。(a-2)の好ましいものはプロトン酸及びその塩、過酸及びその塩であり、特に好ましいものは炭素数7～30の芳香族スルホン酸ナトリウム、炭素数7～30の芳香族スルホン酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウムである。

【0017】上記溶液はモノマー(a-1)を0.01～10mol/l、さらに好ましくは0.05～5mol/lを含み、酸化剤(a-2)を好ましくは0.0001～10mol/l、さらに好ましくは0.0001～5mol/l含む。すなわち、上記溶液はモノマー(a-1)を上記溶液に基づいて、好ましくは0.01mol/l以上、さらに好ましくは0.05mol/l以上含み、好ましくは10mol/l以下、さらに好ましくは5mol/l以下含む。また上記溶液は酸化剤(a-2)を上記溶液に基づいて、好ましくは0.00

50

0.01 mol/l以上、さらに好ましくは0.0001 mol/l以上含み、好ましくは10 mol/l以下、さらに好ましくは5 mol/l以下含む。

【0018】重合条件は公知の重合条件でよく、好ましくは-100°C~200°Cの温度範囲で通電し、1分~48時間重合を行う、さらに好ましくは10°C~100°Cの範囲で1分~60分間行う。

【0019】重合は上記の組み合わせでコンデンサ素子上で定電位法又は定電流法により電気分解して行うのが好ましく、コンデンサ素子上に重合物層が形成される。定電位法では好ましくは0.1~5V vs. SCE(飽和甘コウ電極)の電位範囲で、定電流法では好ましくは0.01~100mA/cm²の電流密度で重合を行う。なお、重合は複数回繰り返してもよい。

【0020】(I)~(III)で得られた重合物(A-1)は重合をコンデンサ素子上で行ったのでコンデンサ素子上に既にあるが、別に重合してコンデンサ素子に導入することを除くものではない。

【0021】これらの重合方法で形成された重合物は共役二重結合ポリマー(A-1)であり、このポリマーにさらにドーパント(A-2)をドープして用いてもよい。ドープ(またはドーピングという)とは、(A-1)と(A-2)の間に電荷移動が起こり、(A-1)の導電性を高めるものである。ドーパントとは(A-1)に導電性を付与する電子受容性または電子供与性の試薬である。酸化剤(a-2)に電子受容性または電子供与性の成分が含まれている場合、重合時にドーパントとしても作用し、この場合上記重合方法で形成された重合物は重合と同時にドープされている。例えば、酸化剤として遷移金属塩を用いた場合、遷移金属がポリマーから電子を受け取って酸化数が減少し、対イオンが電子供与的にポリマーに導電性を付与する。

【0022】(A-2)としては下記のものが挙げられる。

(1) プロトン酸；無機プロトン酸(塩酸、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、リン酸、フッ化水素酸、リンフッ化水素酸等)；分子量1,000未満の低分子有機酸[フェノール類(フェノール、ナフトール等)、炭素数1~30の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロトン酸等)、炭素数7~30の芳香族カルボン酸(安息香酸、フタル酸等)、炭素数1~30の脂肪族スルホン酸(メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等)、炭素数7~30の芳香族スルホン酸(ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)等]；重量平均分子量1,000~1,000,000の高分子有機酸(ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸等)等；

【0023】(2) ハログン及びハログン化物；臭素、ヨウ素、ヨウ化臭素、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄、塩化銅等。

これらのうち好ましいのはプロトン酸であり、さらに好ましいものは塩酸、硫酸、炭素数1~30の脂肪族カルボン酸、炭素数7~30の芳香族カルボン酸、炭素数1~30の脂肪族スルホン酸、炭素数7~30の芳香族スルホン酸であり、特に好ましいものは炭素数1~30の脂肪族カルボン酸、炭素数7~30の芳香族カルボン酸、炭素数1~30の脂肪族スルホン酸、炭素数7~30の芳香族スルホン酸である。なお、本発明におけるドーパント(A-2)は一種又は二種以上を用いてよい。

【0024】(A-2)の添加は一旦(A-1)を形成した後、公知の化学的または電気化学的方法によって行ってもよいが、好ましくは前記のように重合の際に酸化剤を併用し、重合と同時にドープを行うのがよい。化学的方法では(A-2)を気相又は溶液で(A-1)と混合又は反応させてドープを行い、電気化学的方法では(A-2)を溶解した溶液に(A-1)を浸漬して、(A-1)を電極として電位をかけ電気化学的にドープを行う。好ましくはコンデンサ素子上に形成された

(A)である。このようにして導電性高分子(A)が形成され、その導電性は好ましくは10⁻⁵~10⁵S/cmであり、さらに好ましくは10⁻²~10⁵S/cmである。すなわち、その導電性は好ましくは10⁻⁵S/cm以上、さらに好ましくは10⁻²S/cm以上であり、好ましくは10⁵S/cm以下である。

【0025】本発明において有機酸オニウム塩(B)はオニウムカチオンと有機酸アニオンとから形成される。

(B)としてはオニウムカチオンの有機酸塩であり、具体的にはオニウムカチオンが4級アンモニウム、3級スルホニウム、4級ホスホニウム、3級オキソニウムからなるカチオンの群から選ばれる1種または2種以上であり、有機酸アニオンがカルボン酸、スルホン酸、フェノール類、モノ若しくはジアルキル燐酸エステル、ホウ素錯体からなる有機酸からプロトンを除いたアニオンの群から選ばれる1種以上である有機酸オニウム塩であることが好ましい。

【0026】該(B)に用いられるオニウムカチオンの具体例を以下に記載する。

(I) 4級アンモニウムカチオンとしては下記の(I-1)~(I-10)が挙げられる。

(I-1) 炭素数4~30又はそれ以上のアルキル及び/又はアルケニル基を有する脂肪族系4級アンモニウム；テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ジメチルジプロピルアンモニウム、エチルメチルジプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ジメチルジブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリメチル

デシルアンモニウム等；

【0027】(I-2) 炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系4級アンモニウム；トリメチルフェニルアンモニウム、ジメチルエチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム等；

【0028】(I-3) 炭素数3～30又はそれ以上の脂環式4級アンモニウム；N, N-ジメチルピロジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジエチルピロリジニウム、N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N, N-ジエチルモルホリニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム等；

【0029】(I-4) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム；1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ホルミル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム等；

【0030】(I-5) 炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウム；1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-エチル-1イミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-ベンジルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチル-1イミダゾリウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチルイミ

ダゾリウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、N, N'-ジメチルベンゾイミダゾリニウム、N, N'-ジエチルベンゾイミダゾリニウム、N-メチル-N'-エチルベンゾイミダゾリニウム等；

【0031】(I-6) 炭素数4～30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム；1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

【0032】(I-7) 炭素数4～30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム；1, 3-ジメチル-2, 4-もしくは-2, 6-ジヒドロピリミジニウム、[これらを1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。] 1, 2, 3-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7, 9 (1)0)-ウンデカジエニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5, 7 (8)-ノナジエニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-2, 4

50 ム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-2, 4

11

(6) -ジヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1、3-ジメチル-2、4(6)-ヒドロピリミジニウム等；

【0033】(I-8) 炭素数3~30又はそれ以上のイミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]イミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボオキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム等；

【0034】(I-9) 炭素数3~30又はそれ以上のイミダゾリウム骨格を有するグアニジニウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド[1, 2a]イミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]イミダゾリウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]イミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-

12

—アセチル—1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム等：

10 [0035] (I-10) 炭素数4~30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウム; 2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロー-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロー-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]ピリミジニウム、2, 3, 4, 6-テトラヒドロー-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド[1, 2a]ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミ

ノ-4-メチルカルボオキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等。

【0036】(I-11) 炭素数4~30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウム; 2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチル-2, 4

13

(6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6) 一ジヒドロピリミジニウム等。

【0037】(II) 3級スルホニウムカチオンとしては下記の(I I -1)～(I I -3)が挙げられる。

(I I -1) 炭素数1～30の又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系3級スルホニウム；トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、エチルジメチルスルホニウム、ジエチルメチルスルホニウム等；

(I I -2) 炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系3級スルホニウム；フェニルジメチルスルホニウム、フェニルエチルメチルスルホニウム、フェニルメチルベンジルスルホニウム等；

(I I -3) 炭素数3～30又はそれ以上の脂環式3級スルホニウム；メチルチオラニウム、フェニルチオラニウム、メチルチアニウム等；

【0038】(III) 4級ホスホニウムカチオンとしては下記の(I I I -1)～(I I I -3)が挙げられる。

(I I I -1) 炭素数1～30又はそれ以上のアルキル基及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系4級ホスホニウム；テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テラブロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メチルトリエチルホスホニウム、メチルトリプロピルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム、トリメチルエチルホスホニウム、トリメチルプロピルホスホニウム、エチルトリプロピルホスホニウム、エチルトリブチルホスホニウム、ジエチルジブチルホスホニウム、トリエチル

14

ブチルホスホニウム、プロピルトリブチルホスホニウム、ジプロピルジブチルホスホニウム、トリプロピルブチルホスホニウム等；

(I I I -2) 炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系4級ホスホニウム；トリフェニルメチルホスホニウム、ジフェニルジメチルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム等；

(I I I -3) 炭素数3～30又はそれ以上の脂環式4級ホスホニウム；1, 1-ジメチルホスホラニウム、1

10-メチル-1-エチルホスホラニウム、1, 1-ジエチルホスホラニウム、1, 1-ジメチルホスホリナニウム、1-メチル-1-エチルホスホリナニウム、1, 1-ジエチルホスホリナニウム、1, 1-ペンタメチレンホスホリナニウム等；

【0039】(IV) 3級オキソニウムカチオンとしては下記の(I V -1)～(I V -3)が挙げられる。

(I V -1) 炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系3級オキソニウム；トリメチルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、エチルジメチルオキソニウム、ジエチルメチルオキソニウム等；

(I V -2) 炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系3級オキソニウム；フェニルジメチルオキソニウム、フェニルエチルメチルオキソニウム、フェニルメチルベンジルオキソニウム等；

(I V -3) 炭素数3～30又はそれ以上の脂環式3級オキソニウム；メチルオキソラニウム、フェニルオキソラニウム、メチルオキサニウム等；

【0040】これらのうち好ましいのは、4級アンモニウムカチオンであり、さらに好ましいのは、炭素数4～30又はそれ以上の脂肪族系アンモニウム、炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム、炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウムであり、特に好ましいのは、トリメチルエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムである。これらのオニウムカチオンは一種または二種以上を用いてもよい。

【0041】該(B)の対アニオンを形成する有機酸の具体例を以下に記載する。

(I) カルボン酸としては下記の(I -1)～(I -4)が挙げられる。

(I -1) 炭素数1～30又はそれ以上の飽和及び不飽和脂肪族カルボン酸；

(I -1-1) 1価の脂肪族カルボン酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の飽和カル

ポン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸等の不飽和カルボン酸等；

(I-1-2) 2価以上の脂肪族カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 12-デカンジカルボン酸、プラシル酸、1, 15-ペントジカルボン酸等の直鎖飽和ジカルボン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ブチルマロン酸、3-メチルアジピン酸、1, 6-デカンジカルボン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-又は2, 3-ジメチルコハク酸、2-エチル-3-メチルコハク酸、2, 2-又は2, 3-又は2, 4-又は3, 3-ジメチルグルタル酸、3-エチル-3-メチルグルタル酸、2-ブチルオクタン二酸、5, 6-デカンジカルボン酸等の分岐飽和カルボン酸、トリカルパリル酸、1, 6, 11-又は1, 10, 11-又は5, 6, 11-ペントデカントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、スマール酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸等；

(I-1-3) オキシ脂肪族カルボン酸；グリコール酸、乳酸、酒石酸等；

(I-1-4) チオ脂肪族カルボン酸；チオジプロピオン酸等；

【0042】(I-2) 炭素数7~30又はそれ以上の芳香族カルボン酸；

(I-2-1) 1価の芳香族カルボン酸；安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸等；

(I-2-2) 2価以上の芳香族カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等；

(I-2-3) オキシ芳香族カルボン酸；サリチル酸、マンデル酸等；

【0043】(I-3) 炭素数3~30又はそれ以上の脂環式カルボン酸；シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘンテン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-または1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-または3-メチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸等；

【0044】(I-4) カルボキシル基を有するモノマーの重合体及び共重合体；カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、ビニル安息香酸等のカルボキシル基と重合性二重結合を有する炭素数3~30のカルボン酸が挙げられる。重合条件等は公知の方法でよく、重合度は好ましくは16~10, 000、さらに好ましくは20~1, 000である。上記のうち、カルボン酸として好ましいものは、アジピン酸、1, 6-デカンジカルボン酸、フタル酸、安

息香酸である。

【0045】(II) スルホン酸としては下記の(I I -1)~(I I -3)が挙げられる。

(I I -1) 炭素数1~30又はそれ以上の飽和及び不飽和脂肪族スルホン酸；

(I I -1-1) 1価の脂肪族スルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イソプロピルスルホン酸、ブタンスルホン酸、イソブチルスルホン酸、t-ブチルスルホン酸、ペンタンスルホン酸、イソペンチルスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカансルホン酸、ウンデカансルホン酸、ドデカансルホン酸、トリデカансルホン酸、テトラデカансルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸等の飽和カルボン酸、エチレンスルホン酸、1-ブロベン-1-スルホン酸、ベンジルスルホン酸、フェニルエタンスルホン酸等の不飽和スルホン酸等；

(I I -1-2) 2価以上の脂肪族スルホン酸；メチオニ酸、1, 1-エタンジスルホン酸、1, 2-エタンジスルホン酸、1, 1-プロパンジスルホン酸、1, 3-プロパンジスルホン酸、ポリビニルスルホン酸等；

(I I -1-3) オキシ脂肪族スルホン酸；イセチオニ酸、3-オキシ-2-プロパンスルホン酸等；

(I I -1-4) スルホ脂肪族カルボン酸；スルホ酢酸、スルホコハク酸等；

【0046】(I I -2) 炭素数6~30又はそれ以上の芳香族スルホン酸；

(I I -2-1) 1価の単環式芳香族スルホン酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、m-トルエンスルホン酸、o-キシリレン-4-スルホン酸、m-キシリレン-4-スルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸等；

(I I -2-2) 1価の多環式芳香族スルホン酸；ナフタレンスルホン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸等のアルキルナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸等；

(I I -2-3) 2価以上の芳香族スルホン酸；m-ベンゼンジスルホン酸、1, 4-ナフタレンスルホン酸、1, 5-ナフタレンジスルホン酸、1, 6-ナフタレンジスルホン酸、2, 6-ナフタレンジスルホン酸、スルホン化ポリスチレン等；

(I I -2-4) オキシ芳香族スルホン酸；フェノール-2-スルホン酸、フェノール-3-スルホン酸、フェノール-4-スルホン酸、アニソール-o-スルホン酸、アニソール-m-スルホン酸、フェネトール-o-スルホン酸、フェネトール-m-スルホン酸、フェノール-2, 4-ジスルホン酸、フェノール-2, 4-

トリスルホン酸、アニソール-2, 4-ジスルホン酸、フェネトール-2, 5-ジスルホン酸、2-オキシトルエン-4-スルホン酸、ピロカテキン-4-スルホン酸、ベラトール-4-スルホン酸、レゾルシン-4-スルホン酸、2-オキシ-1-メトキシベンゼン-4-スルホン酸、1, 2-ジオキシベンゼン-3, 5-ジスルホン酸、レゾルシン-4, 6-ジスルホン酸、ヒドロキノンスルホン酸、ヒドロキノン-2, 5-ジスルホン酸、1, 2, 3-トリオキシベンゼン-4-スルホン酸等；

(II-2-5) スルホ芳香族カルボン酸；o-スルホ安息香酸、m-スルホ安息香酸、p-スルホ安息香酸、2, 4-ジスルホ安息香酸、3-スルホフタル酸、3, 5-ジスルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸、2-メチル-4-スルホ安息香酸、2-メチル-3, 5-ジスルホ安息香酸、4-プロピル-3-スルホ安息香酸、2, 4, 6-トリメチル-3-スルホ安息香酸、2-メチル-5-スルホテレフタル酸、5-スルホサリチル酸、3-オキシ-4-スルホ安息香酸等；

(II-2-6) チオ芳香族スルホン酸；チオフェノールスルホン酸、チオアニソール-4-スルホン酸、チオフェネトール-4-スルホン酸等；

(II-2-7) その他官能基を有する芳香族スルホン酸；ベンズアルデヒド-o-スルホン酸、ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホン酸、アセトフェノノ-0-スルホン酸、アセトフェノン-2, 4-ジスルホン酸、ベンゾフェノノ-0-スルホン酸、ベンゾフェノン-3, 3'-ジスルホン酸、4-アミノフェノール-3-スルホン酸、アントラキノン-1-スルホン酸、アントラキノン-1, 5-ジスルホン酸、アントラキノン-2, 6-ジスルホン酸、2-メチルアントラキノン-1-スルホン酸等；

【0047】(II-3) 炭素数3~30又はそれ以上の脂環式カルボン酸；シクロペンタニスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等；上記のうち、スルホン酸として好ましいものは、p-トルエンスルホン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェノール-4-スルホン酸である。

【0048】(III) フェノール類としては下記の(III-1)が挙げられる。

(III-1) 炭素数6~30又はそれ以上の置換又は非置換フェノール；

(III-1-1) 1価のフェノール；フェノール、ナフトール、シクロヘキシルフェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、n及びイソプロピルフェノール、n及びイソアミルフェノール、イソノニルフェノール、イソデシルフェノール、オイゲノール、グアヤコール等；

(III-1-2) 2価以上のフェノール；カテコール、レゾルシン、ピロガロール及びフロログルシン等；【0049】(IV) モノ若しくはジアルキル磷酸エステルとしては下記の(IV-1)~(IV-2)が挙げられる。

(IV-1) 炭素数1~30又はそれ以上のモノアルキル磷酸エステル；メチル磷酸エステル、イソプロピル磷酸エステル、ブチル磷酸エステル、2-エチルヘキシル磷酸エステル、イソデシル磷酸エステル等；

10 (IV-2) 炭素数2~30又はそれ以上のジアルキル磷酸エステル；ジメチル磷酸エステル、ジイソプロピル磷酸エステル、ジブチル磷酸エステル、ジ(2-エチルヘキシル)磷酸エステル、ジイソデシル磷酸エステル等；

【0050】(V) ホウ素錯体としては下記の(V-1)~(V-2)が挙げられる。

(V-1) ホウ酸のアルコール性水酸基含有化合物錯体；ホウ酸エチレングリコール錯体、ホウ酸トリメチレングリコール錯体等；

20 (V-2) ホウ酸の磷酸および/または磷酸エステル錯体；ホウ酸メチルホスフェート錯体、ホウ酸エチルホスフェート錯体等；ホウ素錯体の詳細としては特許2966451号公報に記載してあるものが使用できる。

【0051】これらのうち好ましいのは、カルボン酸、スルホン酸であり、さらに好ましくは、カルボン酸、芳香族スルホン酸であり、特に好ましくは、カルボン酸、多環式芳香族スルホン酸である。これらの有機酸アニオンは一種又は二種以上を用いてよい。

【0052】該(B)の製造方法としては特に限定されないが、たとえば4級アンモニウム有機酸塩の場合は、第3級アミンをアルキル化剤(ハロゲン化アルキル、アルキル硫酸等)で4級化後、さらにハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応させることにより得られる。この製造法の詳細は国際公開特許WO95/15572号、特許2964244号公報等に記載しており、同じ製法で製造できる。

【0053】3級スルホニウム塩はスルフィドをアルキル化剤(ハロゲン化アルキル、アルキル硫酸等)で3級化後、さらにハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応させることにより得られる。この製造法の詳細は詳細としてはJ. P. Marino, "Topics in Sulfur Chemistry", vol. 1, 1976, p. 1等に記載しており、同じ製法で製造できる。

【0054】また、4級ホスホニウム塩は第3級ホスファインをアルキル化剤(ハロゲン化アルキル、アルキル硫酸等)で4級化後、さらにハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応させることにより得られる。この製造法の詳細としてはP. Beck "Organic Phosphorus Compounds"

d", vol. 2, 1972, Chapt. 4, p. 189等に記載してあり、同じ方法が適用できる。

【0055】3級オキソニウム塩はエーテルをアルキル化剤(ハロゲン化アルキル、アルキル硫酸等)で3級化後、さらにハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応させることにより得られる。この製造法の詳細としてはG. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry" 1949, p. 38等に記載してあり、同じ方法が適用できる。

【0056】このようにして得られた該(B)においてオニウムカチオンと有機酸アニオンの当量比は耐電圧と耐熱性の観点から好ましくはオニウムカチオン:有機酸アニオン=1:0.2~3であり、さらに好ましくは1:0.5~1.5である。有機酸アニオンが0.2以上であると耐電圧が高くなり、3以下であると耐熱性に優れる。

【0057】本発明における電解コンデンサに使用される電解質は(A)及び(B)からなる。該(A)と該(B)の重量比は導電性と耐電圧の観点から好ましくは(A):(B)=1:0.1~5であり、さらに好ましくは(A):(B)=1:0.2~2である。(B)が0.1以上であると耐電圧が高くなり、5以下であると導電性が優れる。すなわち、該(B)重量/該(A)重量は、耐電圧の観点から好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上であり、導電性の観点から、好ましくは5以下、さらに好ましくは2以下である。

【0058】本発明において、該有機酸オニウム塩(B)は該導電性高分子(A)を形成した後、従来の電解液を用いた電解コンデンサのように含浸することによってコンデンサ素子に導入してもよく、また、該(A)を形成する際に該(B)を添加することによって重合と同時にコンデンサ素子に導入してもよい。

【0059】本発明の電解質にはさらに火花電圧改善、化成性改善、漏れ電流低減、水素ガス吸収、静電容量変化防止、ショート防止、腐食防止、耐洗浄性改善、難燃化、含浸性改善等の目的で種々の添加剤を1種以上、そのまま、又は塩の形で添加することができる。添加剤としては、例えばリン化合物(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸エステル類、ホスホン酸類等)、ホウ素化合物(ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸エステル類、ホウ素と水酸基及び/又はカルボキシル基を有する化合物との錯体等)、ニトロ化合物(ニトロ安息香酸、ニトロフェノール、ニトロフェネートール、ニトロアセトフェノン、芳香族ニトロ化合物等)、硫黄化合物(スルホン酸類、チオール類、メルカプト基を有する複素環化合物等)、安息香酸誘導体(ヒドロキシ安息香酸、テトラヒドロキシ安息香酸、安息香酸エステル等)、フェノール類(カテコール、ニトロカテコール、3価フェノール等)、オキシ酸類(グリコール酸、酒石酸、クエン酸等)、ポリ

オキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン誘導体(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油等)、2個以上の水酸基を有する化合物類(マンニット、ヘキシット、エリスリット、ソルビット、ポリグリセリン、糖類、セルロース類、でんぶん類等)、高分子化合物(ポリビニルアルコール類、ポリアルキレンジコール、ポリアルキレンジコール酸、ポリアクリルアミド、変性シリコンオイル等)、タンゲステン酸、ヘテロポリ酸(ケイタングステン酸、リソタングステン酸、リンモリブデン酸等)、微粒子無機化合物(無水ケイ酸、酸化チタン、ハイドロタルサイト類等)、アミノ酸等を挙げることができる。添加剤量は導電性の観点から好ましくは電解質の10重量%以下であり、さらに好ましくは5重量%以下である。

【0060】本発明の電解質は、特性劣化を生じない範囲で溶媒を含有してもよいが、固体であることが好ましい。該溶媒としては、モノアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等)、グリコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロピレングリコール等)、モノエーテル(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジエーテル(エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジグライム、トリグライム、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキサン等)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリル等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン等)、アミド(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、カーボネート(エチレンカーボネート、ブロピレンカーボネート等)、エステル(酢酸エチル、マレイン酸ジエチル等)、ラクトン(γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等)、硫黄含有溶剤(ジメチルスルホキシド、スルホラン等)、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、ジクロロメタン等)、炭化水素(ヘキサン、トルエン等)が挙げられ、好ましくはグリコール、ラクトンである。これらの溶剤を二種以上用いてもよい。溶剤量は電解質の10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは5重量%以下であり、特に好ましくは1重量%以下である。また該電解質では好ましくは水分が1%以下であり、さらに好ましくは0.3%以下であり、アルカリ金属イオン、ハロゲンイオン等の腐食性イオン含有量が好ましくは10 ppm以下であり、さらに好ましくは1 ppm以下である。水分が1%以下であると電解質の性能低下がなく、腐食性イオン含有量が10

21

ppm 以下であると電極の腐食がない。

【0061】本発明における電解質は、電解コンデンサ素子に用いられる。上記電解コンデンサ素子としては特に限定されず、例えば、巻き取り形のアルミ電解コンデンサにおける表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極箔と、陰極箔をその間にセパレータを介在させて捲回することにより構成されたコンデンサ素子であってよく、陽極箔と陰極箔との間に導電性高分子(A)及び有機酸オニウム塩(B)からなる電解質を設け、前記コンデンサ素子を例えば、有底筒状のアルミニウムケースに収納した後、アルミニウムケースの開口部を封口剤で密封してアルミニウム電解コンデンサを構成することができる。この電解コンデンサによれば、導電性高分子(A)の高い導電性を利用することで、導電化部分において極間の抵抗を著しく減少させることができ、その結果インピーダンス特性の優れた電解コンデンサが容易に得られると同時に、弁作用金属の誘電酸化皮膜の修復能力を有する有機酸オニウム塩(B)を併せて介在させることにより、高い耐電圧を兼ね備えた漏れ電流の低い電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0062】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】実施例1

陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にセパレータを介在させて捲回することによりコンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子をエチレンジオキシチオフェン0.5gとp-トルエンスルホン酸鉄2.0gを含む水-エタノール(1:2)溶液5mlに室温で10分間浸漬し、引き上げた後105°Cで10分乾燥重合する工程を10回繰り返し、化学重合ポリエチレンジオキシチオフェンよりなる導電性高分子層を電極箔ならびに電極箔間に形成した後、コンデンサ素子を水洗-乾燥(105°Cで10分)した。その後、このコンデンサ素子にフタル酸1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム塩1g(フタル酸/1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム塩の官能基の当量比=1/1)を含浸させ、定格電圧50V静電容量220μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材とともにアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ: φ10mm×L10.2mm)。

22

10.2mm)。

【0064】実施例2~8は実施例1の導電性高分子又は有機酸オニウム塩に替えて表1に記載してある導電性高分子又は有機酸オニウム塩を使用した以外は実施例1と同様に行った。

【0065】比較例1

陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にセパレータを介在させて捲回することによりコンデンサ素子を得た。その後、このコンデンサ素子に電解液1を含浸させ、定格電圧50V静電容量220μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材とともにアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ: φ13mm×L10.2mm)。

【0066】電解液1; フタル酸1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム塩の25%γ-アクリロラクトン溶液。

【0067】比較例2

20 本発明の実施例1において、有機酸オニウム塩を含浸しない以外は実施例1と同様にした。

【0068】表2は本発明の実施例1~8と比較例1~2のアルミニウム電解コンデンサについて、その初期特性[120Hzでの静電容量、100kHzでのインピーダンス、漏れ電流値およびエージング処理中のショート発生(不良)数]を比較したものである。いずれも試験個数は50個であり、初期特性は(ショート品を除いた)その平均値で示した。

【0069】表2より明らかに、比較例1の電解液のみを用いて構成したアルミニウム電解コンデンサでは、本発明の実施例1~8と比較して著しくインピーダンスが大きい。比較例2では、インピーダンス特性は良好なもの酸化皮膜の修復能力が著しく小さいために、エージング中のショート発生率が高い。

【0070】

【発明の効果】本発明による導電性高分子(A)及び有機酸オニウム塩(B)からなる電解質を用いる電解コンデンサは下記の効果を奏する。

- (1) 漏れ電流が少なく耐電圧が高い
- (2) インピーダンス特性に優れる
- (3) 信頼性に優れる
- (4) 容易な工程で製造できる。

【表1】

	導電性高分子	有機酸オニウム塩	
		酸	塩基
実施例2	ポリエチレン	p-トルエン	1, 2, 3, 4-テトラ
	ジオキシチオフェン	スルホン酸	メチルイミダゾリニウム
実施例3	ポリエチレン	フタル酸	1-メチル-3-エチル
	ジオキシチオフェン		イミダゾリウム
実施例4	ポリエチレン	p-トルエン	1-メチル-3-エチル
	ジオキシチオフェン	スルホン酸	イミダゾリウム
実施例5	ポリビロール	p-トルエン	1, 2, 3, 4-テトラ
		スルホン酸	メチルイミダゾリニウム
実施例6	ポリビロール	フタル酸	1-メチル-3-エチル
			イミダゾリウム
実施例7	ポリエチレン	ナフタレンスル	1-メチル-3-エチル
	ジオキシチオフェン	ホン酸	イミダゾリウム
実施例8	ポリエチレン	フェノール-4	1-メチル-3-エチル
	ジオキシチオフェン	-スルホン酸	イミダゾリウム

【表2】

	静電容量 (μ F at 120Hz)	インピーダンス (m Ω at 100kHz)	漏れ電流 (μ A)	ショート発生数 (個)
実施例1	221	28	13	0
実施例2	219	24	17	0
実施例3	222	23	14	0
実施例4	225	25	13	0
実施例5	223	26	15	0
実施例6	221	25	16	0
実施例7	225	23	13	0
実施例8	220	24	16	0
比較例1	218	145	12	0
比較例2	207	22	152	23

フロントページの続き

(72)発明者 池田 宗加

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 諸隈 宗宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 斎藤 佳津代

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内